

University of Groningen

Complexe aethylthiomelkzuurderivaten van het tweewaardige platina

Froentjes, Wiebo

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1937

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Froentjes, W. (1937). *Complexe aethylthiomelkzuurderivaten van het tweewaardige platina*. De Waal.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

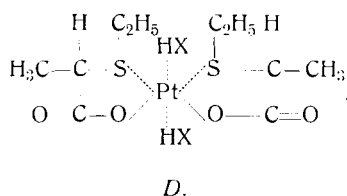
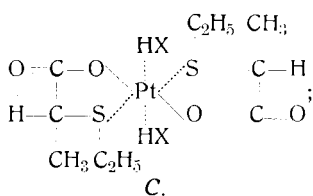
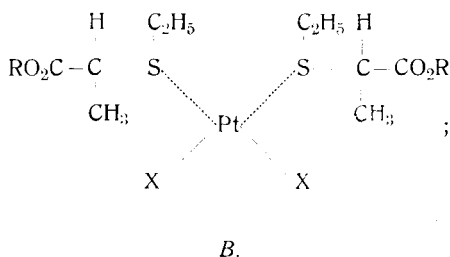
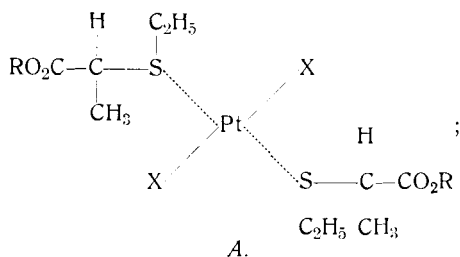
Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

ZUSAMMENFASSUNG.

1. Die WERNERSche Formulierung der Komplexe des koordinativ vierwertigen *Platins*, als die einer *cis-trans*-Isomerie, ist im Allgemeinen sicher zutreffend.

Bei innerkomplexen, insbesondere bicyclischen Verbindungen dieser Reihe scheint in manchen Fällen ein räumlicher, tetragonal- oder rhombisch-bisphenoidischer Bau vorliegen zu können.

Die sehr grossen physikalischen wie chemischen Unterschiede mancher, nach Werner stereoisomeren Reihen von *Plato*-verbindungen, insbesondere diejenigen der *Thioäther*- und *Thioäthersäurekomplexen*, können zum Teil durch Solvatationsunterschiede erklärt werden. In anderen Fällen, die in dieser Arbeit eingehend studiert wurden, muss die ursprüngliche WERNERSche Auffassung ausgebaut werden. Es genügt hierzu, die an sich schon bekannten Tatsachen zu berücksichtigen, dass zweiwertiges Platin koordinativ sechswertig sein kann und dass bestimmte Liganden in dem starken Felde des Pt^{++} -atoms besonders fest gebunden werden. Komplexe der Thioäthersäuren z.B. *Dihalogeno-plato-bis-äthylthioglycolsäure* und *Dihalogeno-plato-bis-S-äthyl- α -thiomilchsäure*, ihre Ester und Alkalisalze besitzen dann entweder nicht-innerkomplexe Konstitutionen (A, B), oder solche von Additionsverbindungen mit koordinativ sechswertigem Platin (C und D).



Mit dieser einfachen Ergänzung der Wernerschen Auffassung, die keine neue Hypothese enthält, können sowohl die auffallend grossen chemischen und insbesondere, die polarimetrischen Verschiedenheiten der nach WERNER stereoisomeren Verbindungen obiger Reihen erklärt werden.

II. Die Darstellung und Reinigung von *S*-Äthyl- α -thiomilchsäure und Methoden zur Spaltung derselben in ihre aktiven Formen werden beschrieben. Die folgenden *Plato*-verbindungen der racemischen und aktiven Säure wurden in reinem Zustande dargestellt und beschrieben: *cis*- und *trans*- $[Pt(\ddot{a}thiom)_2]$; *cis*- und *trans*- $[Cl_2Pt(\ddot{a}thiom)_2]$; *cis*- und *trans*- $[Br_2Pt(\ddot{a}thiom)_2]$; *trans*- $[J_2Pt(\ddot{a}thiom)_2]$; *cis*- $[ClO_4Pt(\ddot{a}thiom)_2]$; *trans*- $[(ClO_4)_2Pt(\ddot{a}thiom)_2]$; *trans*- $[J_2Pt(\ddot{a}thiomNa)_2]$; *cis*- $[Cl_2Pt(\ddot{a}thiomCH_3)_2]$; *trans*- $[Br_2Pt(\ddot{a}thiomCH_3)_2]$; *trans*- $[J_2Pt(\ddot{a}thiom)_2]$.

Überdies wurden, zwecks optischer und polarimetrischer Vergleichung mit den obigen Komplexen, die folgenden, zum Teil bisher noch nicht beschriebenen Verbindungen, dargestellt und näher untersucht¹⁾: *cis**- und *trans*- $[Cl_2Pt(CH_3SC_2H_5)_2]$; *cis*- und *trans*- $[Cl_2Pt\{(C_2H_5)_2S\}_2]^*$; *cis*- und *trans*- $[Cl_2Pt\{P(C_2H_5)_3\}_2]^*$; *cis*- und *trans*- $[Cl_2Pt\{As(C_2H_5)_3\}_2]^*$; *cis*- $[Cl_2Pt(CH_3CN)_2]^*$; $[Pt(d\text{-alanin})_2]$; *cis*- und *trans*- $[Cl_2Pt(d\text{-alanin})_2]$; *cis*- und *trans*- $[Cl_2Pt(l\text{-menthylamin})_2]$.

III. Die angeführten Verbindungen wurden auf ihr chemisches, photochemisches, polarimetrisches und spektroskopisches Verhalten untersucht.

a). Es zeigt sich dasz bei allen *cis*-Halogeno-plato-komplexen das Halogen viel lockerer gebunden ist als bei den *trans*-Verbindungen.

In der Reihe der Thioäthersäurekomplexe zeigen die *cis*-Halogenokomplexe, beide *Perchlorate*, sowie die *Ester* und *Alkali*-Salze in vieler Hinsicht den Charakter von Additionsprodukten im Sinne der Formeln C und D. Im Einklang damit zeigen die alkoholischen Lösungen dieser *cis*-Halogenide und *Perchlorate* stark saure, diejenigen der *trans*-Halogenide aber nur ebenso schwache saure Reaktion wie die Äthylthiomilchsäure selbst.

b). Die photochemische Umlagerung von *cis*-*trans*-Isomeren wurde als eine allgemeine Eigenschaft von Platokomplexen erkannt. Eine Ausnahme bilden die *Plato-ammine*. Die photochemische Umlagerung gelingt im Allgemeinen nur in einer Richtung und ist viel-

1) Aus der Litteratur bereits bekannte Stoffe sind durch *) bezeichnet.

fach eine einfache Photokatalyse, der Chemismus der Photo-umlagerung wird in vorläufiger Weise besprochen.

c). Die Ergebnisse der polarimetrischen Untersuchungen lassen sich folgendermassen zusammenfassen.

1. Im *gleichen Sinne* wie die angewendete Äthylthiomilchsäure drehen die *cis-Verbindungen*, die *Ester* und *Metallsalze* der *cis-* und *trans-Halogenide*, das *trans-Diperchlorat* und die *trans-Halogenide* in Acetonitril.

2. Im *entgegengesetzten Sinne* drehen die *trans-Halogenide* in Alkohol und Aceton.

3. Die *cis-* und *trans-Dichloroplatokomplexe* des *l-Menthylamins* wie des *d-Alanins* drehen im *gleichen Sinne* wie die angewandte *Base* bzw. *Aminosäure*. Dagegen ist *Plato-bis-d-alanin* linksdrehend.

Die Ursachen des polarimetrischen Verhaltens werden im Einzelnen diskutiert und zu erklären versucht.

- d). Die Absorptionsspektren von *cis-* und *trans-isomeren Plato-Verbindungen* sind stets von ähnlichem Bau und wenig charakteristisch. Insbesondere sind sie gegen feinere konstitutive Unterschiede wenig empfindlich. Etwas deutlichere Unterschiede der Ultraviolettabsorption wurden nur bei den *Dichloro-plato-bis-tri-äthylarsin-komplexen* beobachtet.
